

51102N

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2001年 8月10日

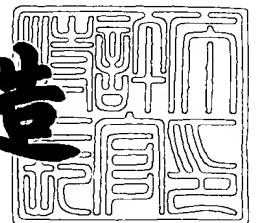
出 願 番 号  
Application Number: 特願2001-244462

出 願 人  
Applicant(s): 日本特殊陶業株式会社

2001年10月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3093854

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 AX0128517N  
 【提出日】 平成13年 8月10日  
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿  
 【国際特許分類】 H01T 13/00  
 H01T 13/52

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 西川 俣一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 高下 義秀

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095751

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅原 正倫

【電話番号】 052-212-1301

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-299380

【出願日】 平成12年 9月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003388

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9714967

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スパークプラグ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中心電極と主体金具との間にアルミナ系セラミックからなる絶縁体を配したスパークプラグにおいて、その絶縁体の表面の少なくとも一部を覆う釉薬層が形成され、該釉薬層が、Pb成分の含有量がPbO換算にて1mol%以下であり、かつビッカース硬さHvが100以上であることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項 2】 前記釉薬層は、Si成分をSiO<sub>2</sub>に酸化物換算した値にて15～60mol%、B成分をB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酸化物換算した値にて22～50mol%、Zn成分をZnOに酸化物換算した値にて10～30mol%、Ba及び／又はSr成分を、BaOないしSrOに酸化物換算した値にて合計で0.5～35mol%含有し、

F成分の含有量が1mol%以下であり、

Al成分をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酸化物換算した値にて0.1～5mol%含有し、

アルカリ金属成分として、NaはNa<sub>2</sub>O、KはK<sub>2</sub>O、LiはLi<sub>2</sub>Oに酸化物換算した値にて、Liを必須とする1種又は2種以上を合計で1.1～10mol%の範囲にて含有し、

かつ、Li成分の含有量範囲がLi<sub>2</sub>Oに酸化物換算した値にて1.1～6mol%とされた請求項1記載のスパークプラグ。

【請求項 3】 前記釉薬層は、リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン及び塩化物イオンの1種又は2種以上のイオンを含有する請求項1又は2に記載のスパークプラグ。

【請求項 4】 前記釉薬層は、リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン及び塩化物イオンの1種又は2種以上のイオンを0.5～10mol%の範囲にて含有する請求項3記載のスパークプラグ。

【請求項 5】 前記釉薬層は、硫酸イオンを0.5～10mol%の範囲にて含有する請求項4記載のスパークプラグ。

【請求項 6】 前記絶縁体には、軸線方向中間位置においてその外周面に周

方向の突出部が形成され、

該軸線方向において前記中心電極の先端に向かう側を前方側として、前記突出部に対し後方側に隣接する絶縁体本体部の基端部外周面が円筒面状に形成され、

その基端部外周面を覆う形で前記釉薬層が膜厚 10～50  $\mu\text{m}$  の範囲内にて形成されている請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のスパークプラグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はスパークプラグに関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車エンジン等の内燃機関の点火用に使用されるスパークプラグは、一般に、接地電極が取り付けられる主体金具の内側に、アルミナ系セラミック等で構成された絶縁体が配置され、その絶縁体の内側に中心電極が配置された構造を有する。絶縁体は主体金具の後方側開口部から軸方向に突出し、その突出部の内側に端子金具が配置され、これがガラスシール工程により形成される導電性ガラスシール層や抵抗体等を介して中心電極と接続される。そして、その端子金具を介して高圧を印加することにより、接地電極と中心電極との間に形成されたギャップに火花放電が生ずることとなる。

【0003】

ところが、プラグ温度が高くなったり、周囲の湿度が上昇したりするなどの条件が重なると、高圧印加してもギャップに飛火せず、絶縁体突出部の表面を回り込む形で端子金具と主体金具との間で放電する、いわゆるフラッシュオーバー現象が生じることがある。そのため、一般に使用されているほとんどのスパークプラグにおいては、主にこのフラッシュオーバー現象防止のために絶縁体表面に釉薬層が形成されている。他方、釉薬層は、絶縁体表面を平滑化して汚染を防止したり、化学的あるいは機械的強度を高めたりするといった役割も果たす。

【0004】

スパークプラグ用のアルミナ系絶縁体の場合、従来は、ケイ酸塩ガラスに比較

的多量の PbO を配合して屈伏点を低下させた鉛ケイ酸塩ガラス系の釉薬を使用してきたが、環境保護に対する関心が地球規模で高まりつつある近年では、Pb を含有する釉薬は次第に敬遠されるようになってきている。例えばスパークプラグが多量に使用される自動車業界においては、廃棄スパークプラグによる環境への影響を考慮して、Pb 含有釉薬を使用したスパークプラグの使用は将来全廃しようとの検討も進められている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、そのような Pb 含有釉薬の代替品として検討されている硼珪酸ガラス系あるいはアルカリ硼珪酸ガラス系の無鉛釉薬は、機械的強度が不足しやすい傾向にあり、例えば、スパークプラグの製造工程において、釉薬層を形成後の絶縁体を金網に並べて搬送する際等に、そのハンドリングに伴い生ずる衝撃等により、釉薬層にチッピングや剥離が生じやすい問題がある。

#### 【0006】

本発明の課題は、Pb 成分の含有量が少なく、しかも機械的な強度、特に耐衝撃性に優れた釉薬層を有したスパークプラグを提供することを課題とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記の課題を解決するために本発明のスパークプラグは、中心電極と主体金具との間にアルミナ系セラミックからなる絶縁体を配したスパークプラグにおいて、その絶縁体の表面の少なくとも一部を覆う形態で釉薬層が形成され、該釉薬層が、

Pb 成分の含有量が PbO 換算にて 1 mol % 以下とされ、

かつビッカース硬さ Hv が 100 以上であることを特徴とする。

#### 【0008】

上記本発明のスパークプラグにおいては、前述の環境問題への適合性を図るため、使用する釉薬が、Pb 成分の含有量が PbO 換算にて 1.0 mol % 以下とすることを前提とする（以下、このレベルに Pb 成分含有量が低減された釉薬を無鉛釉薬と称する）。また、釉薬層中に Pb 成分が価数の低いイオン（例えば P

$\text{Pb}^{2+}$ ) の形で含有されていると、コロナ放電等によりこれが価数の高いイオン (例えば  $\text{Pb}^{3+}$ ) に酸化され、釉薬層の絶縁性が低下して耐フラッシュオーバー性が損なわれる場合もあるので、 $\text{Pb}$  含有量を上記のように削減することはこの観点においても好都合である。なお、 $\text{Pb}$  の含有量は望ましくは 0.1 mol % 以下、より望ましくは実質的に含有しない (ただし、釉薬原料等から不可避免的に混入するものを除く) のがよい。

#### 【0009】

また、本発明のスパークプラグにおいては、釉薬層のビッカース硬さ  $H_v$  が 100 以上とされている。本発明者らが検討したところ、釉薬層のビッカース硬さ  $H_v$  が上記範囲であると、機械的強度、特に耐衝撃性が向上することが判明した。これにより、金網に並べたりシントロン等で搬送したりする際、ハンドリング時にスパークプラグが受ける振動や衝撃により、釉薬層が欠けてしまったり、剥離してしまったりする、いわゆるチッピングの不具合を効果的に防止ないし抑制できる。このため、搬送時に外観不良が生じたり、汚れたりしにくくなる。より好ましくは、ビッカース硬さ  $H_v$  は 150 以上である。なお、本明細書においては、ビッカース硬さ  $H_v$  の試験方法については、JIS : Z 2244 に規定された方法を用いるものとする。ここで、ビッカース硬さ試験に用いる試験機は、JIS : B 7725 に適合するものとし、試験荷重は 2 N とする。

#### 【0010】

特に、前記釉薬層は、 $\text{Si}$  成分を  $\text{SiO}_2$  に酸化物換算した値にて 15~60 mol %、 $\text{B}$  成分を  $\text{B}_2\text{O}_3$  に酸化物換算した値にて 22~50 mol %、 $\text{Zn}$  成分を  $\text{ZnO}$  に酸化物換算した値にて 10~30 mol %、 $\text{Ba}$  及び/又は  $\text{Sr}$  成分を、 $\text{BaO}$  ないし  $\text{SrO}$  に酸化物換算した値にて合計で 0.5~35 mol % 含有し、 $\text{F}$  成分の含有量が 1 mol % 以下であり、 $\text{Al}$  成分を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に酸化物換算した値にて 0.1~5 mol % 含有し、アルカリ金属成分として、 $\text{Na}$  は  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}$  は  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}$  は  $\text{Li}_2\text{O}$  に酸化物換算した値にて、 $\text{Li}$  を必須とする 1 種又は 2 種以上を合計で 1.1~10 mol % の範囲にて含有し、かつ、 $\text{Li}$  成分の含有量範囲が  $\text{Li}_2\text{O}$  に酸化物換算した値にて 1.1~6 mol % とされていることが好ましい。

## 【0011】

本発明者らが検討したところ、釉薬層中のPb成分の含有量が小さくなると、釉薬層の機械的強度、特に耐衝撃性が相対的に低下しやすいことが判明した。そこで、Si成分、B成分、Zn成分、Ba及び／又はSr成分、Al成分、さらにLi成分を必須とするアルカリ金属成分を上記の範囲にて含有させることにより、比較的低温で釉焼可能であって絶縁性に優れ、かつ平滑な釉焼面を得やすく釉薬層付き絶縁体の機械的な強度、特に耐衝撃性を大幅に向上できることを見出した。これにより、金網に並べたりシントロン等で搬送したりする際、ハンドリング時にスパークプラグが受ける振動や衝撃により、釉薬層が欠けてしまったり、剥離してしまったり、いわゆるチッピングの不具合を効果的に防止ないし抑制できる。このため、搬送時に外観不良が生じたり、汚れたりしにくくなる。

## 【0012】

本発明における釉薬層は酸化物を主体に構成できる。以下、釉薬層の各構成成分の、含有量範囲の臨界的意味について説明する。Si成分は、ガラス質の釉薬層の骨格形成成分であり、また、釉薬層の絶縁性確保のためにも欠かすことのできない成分である。その含有量が15mol%未満になると、十分な絶縁性能の確保が困難となる場合がある。また、Si成分が60mol%を超えると、釉焼が困難となる場合がある。なお、該Si成分含有量は、より望ましくは25～40mol%の範囲で設定するのがよい。

## 【0013】

また、B成分も、Si成分とともにガラス質の釉薬層の、骨格形成成分の主体となるものであり、かつSi成分と組み合わせられることによって釉薬屈伏点を低下させ、釉焼時の流れ性を向上させて平滑な釉焼面を得やすくする働きもなす。ただし、B成分含有量が22mol%未満になると、釉薬の屈伏点が上昇し、釉焼が困難となる場合がある。他方、B成分含有量が50mol%を超えると、釉チズレ等の外観不良が引き起こされやすくなる。あるいは、釉薬スラリーの耐水性が損なわれる場合がある。また、他の成分の含有量によっては、釉薬層の失透、絶縁性の低下あるいは下地との熱膨張係数不適合といった問題についても懸念が生ずる場合がある。なお、該B成分含有量は、望ましくは25～35mol%



の範囲で設定するのがよい。

【0014】

Zn成分含有量は、Pb成分に代わって釉焼時の流動性を高め、平滑な釉焼面を得やすくする働きを成す。また、一定量以上に配合することで、アルミナ系セラミックからなる絶縁体下地と釉薬層との熱膨張係数の差を縮小し、釉薬層への欠陥発生を防止するとともに、引張残留応力の残留レベルを抑制して、釉薬層付き絶縁体の強度、特に耐衝撃性を高める働きをなす。ただし、その含有量が10mol%未満になると、釉薬層の熱膨張係数が大きくなりすぎ、釉薬層に貫入等の欠陥が生じやすくなる場合がある。また、Zn成分が不足すれば釉焼が困難となる場合がある。他方、Zn成分の含有量が30mol%を超えると、失透により釉薬層に白濁等を生じやすくなる。Zn成分の含有量は、より望ましくは10～20mol%の範囲にて調整されているのがよい。

【0015】

Ba成分ないしSr成分は、釉薬層の絶縁性向上に寄与するほか、強度の向上にも効果がある。その合計含有量が0.5mol%未満になると、釉薬の絶縁性が低下し、耐フラッシュオーバー性が損なわれることにつながる場合がある。他方、合計含有量が35mol%を超えると、釉薬層の熱膨張係数が高くなりすぎ、釉薬層に貫入等の欠陥が生じやすくなるほか、高温からの冷却時に釉薬層に引張応力が残留しやすくなり、釉薬層付き絶縁体の強度、例えば耐衝撃性が損なわれやすくなる。また、釉薬層が失透して白濁等も生じやすくなる。Ba及びSr成分の合計含有量は、絶縁性向上及び熱膨張係数調整の観点から、望ましくは0.5～20mol%の範囲で設定するのがよく、特に前述のSi成分の範囲を25～40mol%とした場合に効果が大きい。なお、Ba成分とSr成分とは、いずれか一方を単独で含有させてもよいし、両者を混合して含有してもよい。ただし、原料コスト的な面においては、より安価なBa成分の使用が有利である。

【0016】

次に、Al成分は釉焼可能温度域を広げ、釉焼時の釉薬の流動性を安定化させるとともに、釉薬層の強度を高め、釉薬層付き絶縁体の耐衝撃性を大幅に高める働きをなす。ただし、その含有量が前述の酸化物換算にて0.1mol%未満で

は効果に乏しく、5 mol %を超えると得られる釉薬層が不透明のつや消し状態（いわゆるマット状）となり、スパークプラグの外観を損ねるばかりでなく、下地に形成されているマーキングが読み取れなくなるなど、失透時と同じ不具合を生ずる結果にもつながる。Al成分の含有量は、望ましくは1～3 mol %とするのがよい。

## 【0017】

次に、釉薬層中のアルカリ金属成分は、主に釉薬層の屈伏点を下げて釉焼時の流動性を高める目的にて使用される。その合計含有量は、1.1～10 mol %とされる。1.1 mol %未満では釉薬の屈伏点が上昇し、釉焼が不能となる場合がある。また、10 mol %を超えると、釉薬層の絶縁性が低下し、耐フラッシュオーバー性が損なわれる場合がある。アルカリ金属成分の含有量は、望ましくは5～8 mol %とするのがよい。また、アルカリ金属成分に関しては1種類のアルカリ金属成分を単独添加するのではなく、Na、K、Liから選ばれる2種類以上を共添加することが釉薬層の絶縁性低下抑制にさらに有効である。その結果、絶縁性を低下させずにアルカリ金属成分の含有量を増大させることができ、結果として釉焼時の流動性確保及び耐フラッシュオーバー性の確保という2つの目的を同時に達成することが可能となる（いわゆる、アルカリ共添加効果）。なお、アルカリ金属成分の共添加効果による絶縁性向上効果をさらに高めるため、アルカリ金属成分の合計含有量が過剰となって導電性が却って損なわれることにならない範囲にて、K、Na等の第三成分以降の、他のアルカリ金属成分を配合することも可能であり、特に望ましくは、Na、K及びLiの3つの成分を全て含有させるのがよい

## 【0018】

また、上記アルカリ金属成分のうち、Li成分は、釉焼時の流動性改善効果が特に高く、平滑で欠陥の少ない釉焼面を得る上で有効であるばかりでなく、釉薬層の熱膨張係数の上昇抑制に著しい効果を有し、ひいては釉薬層の強度、例えば耐衝撃性を向上させる効果を奏する。ただし、Li成分の前記酸化物換算した含有量が1.1 mol %未満では効果に乏しく、6 mol %を超えると釉薬層の絶縁性が十分に確保されなくなる恐れがある。Li成分の含有量は、より望ましく

は 1. 5 ~ 4 m o l % となっているのがよい。

【 0 0 1 9 】

特に、前記釉薬層は、リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン及び塩化物イオンの 1 種又は 2 種以上のイオンを含有することが好ましい。これらのイオンは、例えば、釉薬層を構成する金属カチオン成分との塩の形態で配合することにより添加することができ、釉薬層の強度、例えば耐衝撃性のさらなる向上に寄与する。さらに、硫酸イオンは、釉薬層中の泡残り抑制にも効果があり、これも釉薬層の強度向上に寄与している。すなわち、釉薬中に気泡が生じると、破壊起点となりやすく、釉薬層の強度、例えば耐衝撃性が損なわれることにつながりやすいのである。

【 0 0 2 0 】

より好ましくは、リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン及び塩化物イオンの 1 種又は 2 種以上のイオン（アニオン）を 0. 5 ~ 1 0 m o l % の範囲にて含有するものとする。上記イオンが 0. 5 m o l % よりも少ないと、強度向上効果に乏しい。また上記イオンが 1 0 m o l % よりも多くても、逆に強度が低下する恐れがある。特に、上記イオンは、0. 5 ~ 5 m o l % の範囲で含有されていると、より著しい効果を示す。

【 0 0 2 1 】

特に、硫酸イオンは、上記イオンのうちで、最も強度向上効果が高く、硫酸イオンを 0. 5 ~ 1 0 m o l % の範囲にて含有することが最も好ましい。硫酸イオンは、釉焼時に釉薬層の表面近くに濃化しやすく、少量でも破壊の起点を与えやすい釉薬層表層部分を優先的に強化する性質を有しているのではないかと考えている。

【 0 0 2 2 】

なお、上記のアニオンは、釉薬層の各カチオン成分源の少なくとも一部を、そのカチオンの当該アニオンとの化合物（あるいは塩）の形で配合することにより添加が可能である。例えば S i、アリカリ金属、アルカリ土類金属あるいは希土類金属のリン酸塩、硫酸塩、弗化物及び塩化物の形で添加することができる。ただし、本発明においては各カチオンの含有率は、一律に酸化物に換算して表示す

るものとする。

【 0 0 2 3 】

なお、弗化物イオンを使用する場合、釉焼時に F 成分を含有したガスが発生し、気泡残留が多少起こりやすくなる場合があること、また、発生したガスが釉焼炉の炉壁等を構成する耐火物と反応する場合があることから、こうした不具合が生じないように添加量を調整すべきである。他方、F 成分は、アリカリ金属成分との共添加を図ることで、アルカリ金属成分の含有率を低く抑えつつも、釉薬の屈伏点を低下させ釉焼時の流動性を改善できる場合がある。

【 0 0 2 4 】

また、釉薬原料粉末として炭酸塩や硝酸塩を使用することもできる。これらの塩を使用することにより、得られる釉薬スラリーの粘性が高められ、スラリー中に懸濁されている釉薬粉末の沈降が防止ないし抑制されるので、スラリーの安定性を高めて釉薬の塗布を容易にすることができる。

【 0 0 2 5 】

なお、前記した釉薬層のビッカース硬さは、Hv 250 以下とすることがより望ましい。釉薬層のビッカース硬さが Hv 250 を超えると、釉薬を構成するガラスが過度に硬くなりすぎ、釉薬層が脆弱化してチッピング等を却って生じやすくなる場合がある。また、過度に硬質の釉薬層は、釉焼時の泡抜けも悪く、気泡寸法が大きくなりやすい傾向にある。このような寸法の大きい気泡の形成は、スパークプラグの絶縁体外観を損ねるばかりでなく、下地に形成されているマーキングが読み取れなくなるなどの不具合にもつながる。また、気泡の形成部分は、釉薬層厚さも小さくならざるを得ないから、該部分でのチッピング等が一層生じやすくなる。

【 0 0 2 6 】

なお、本明細書において、釉薬層に含まれる金属カチオン成分は、上記イオンの存在如何にかかわらず、全て酸化物にて存在するものと仮定して、その含有量を算出するものとする。

【 0 0 2 7 】

以下、釉薬層のより望ましい組成について説明する。

釉薬層には、Ti、Zr及びHfの1種又は2種以上の成分を、Zrは $ZrO_2$ に、Tiは $TiO_2$ に、Hfは $HfO_2$ にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で0.5～5mol%の範囲で含有させることができる。Ti、Zr及びHfの1種又は2種以上の成分を含有させることにより、耐水性が改善される。Zr成分あるいはHf成分に関しては、釉薬スラリーの耐水性改善効果がTi成分に比して一層顕著である。なお、「耐水性が良好」とは、例えば粉末状の釉薬原料を水等の溶媒とともに混合し、釉薬スラリーの形で長時間放置した場合に、成分溶出による釉薬スラリーの粘性が高くなる不具合を生じにくくなるということを意味する。その結果、釉薬スラリーを絶縁体に塗布する場合に、その塗布厚さを適正化することが容易となり、また厚さのばらつきも小さくなる。その結果、釉焼により形成される釉薬層の厚さの適正化とばらつき低減とを効果的に図ることができる。なお、上記成分の合計含有量が0.5mol%未満では効果に乏しく、5mol%を超えると釉薬層が失透しやすくなる。

## 【0028】

さらに、釉薬層には、Mo、W、Ni、Co、Fe及びMnの1種又は2種以上の成分（以下、流動性改善遷移金属成分という）を、Moは $MoO_3$ 、Wは $WO_3$ 、Niは $Ni_3O_4$ 、Coは $Co_3O_4$ 、Feは $Fe_2O_3$ 、Mnは $MnO_2$ にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で0.5～5mol%の範囲にて含有させることができる。Mo、W、Ni、Co、Fe及びMnの1種又は2種以上の成分を、前述の含有量範囲にて添加することにより、釉焼時の流動性を確保でき、ひいては比較的低温で釉焼可能であって絶縁性に優れ、また、平滑な釉焼面を有する釉薬層が得られることから、釉薬層付き絶縁体の耐衝撃性を一層高めることができる。

## 【0029】

酸化物換算した合計含有量が0.5mol%未満では、釉焼時の流動性を改善して平滑な釉薬層を得やすくする効果が必ずしも十分達成できなくなる場合がある。他方、5mol%を超えると、釉薬の屈伏点の、過度の上昇により釉焼が困難あるいは不能となる場合がある。

## 【0030】

また、流動性改善遷移金属成分の含有量が過剰となった場合の問題点として、釉薬層に意図せざる着色を生ずる場合があることが挙げられる。例えば、絶縁体の外面には、製造者等を特定するための文字や図形あるいは品番などの視覚情報を、色釉を用いて印刷することが行われているが、釉薬層の着色があまり強くなりすぎると、印刷された視覚情報の読み取りが困難となる場合がある。また、別の現実的な問題としては、釉薬組成変更に由来する色調変化が、購買者側では「使い慣れた外観色の理由なき変更」に映じ、その抵抗感から必ずしもスムーズに製品が受け入れられない、といった不具合も生じうる。

## 【 0 0 3 1 】

なお、釉薬層の下地を形成する絶縁体は、本発明においては白色を呈するアルミナ系セラミックにて構成されるが、着色の防止ないし抑制の観点においては、絶縁体上に形成された状態にて観察した釉薬層の外観色調が、彩度  $C_s$  が 0 ~ 6、明度  $V_s$  が 7.5 ~ 10 となるように組成調整すること、例えば上記の遷移金属成分の含有量を調整することが望ましい。彩度が 6 を超えると、肉眼による色相識別性が顕著となり、また、明度が 7.5 より小さくなると、灰色あるいは黒っぽい色調が識別され易くなる。いずれも、外観上、「明らかに色がついている」印象がぬぐいきれなくなる問題を生ずる。なお、彩度  $C_s$  は望ましくは 0 ~ 2、よりに望ましくは 0 ~ 1 とするのがよく、彩度  $V_s$  は望ましくは 8 ~ 10、より望ましくは 9 ~ 10 とするのがよい。本明細書においては、明度  $V_s$  及び彩度  $C_s$  の測定方法については、JIS-Z 8722「色の測定方法」において、「4. 分光測色方法」の「4. 3 反射物体の測定方法」に規定された方法を用いるものとする。ただし、簡略な方法として、JIS-Z 8721 に準拠して作成された標準色票との目視比較により、明度及び彩度を知ることでもある。

## 【 0 0 3 2 】

釉焼時の流動性改善効果が特に顕著であるのは Mo、Fe、次いで W であり、例えば必須遷移金属成分の全てを Mo、Fe あるいは W とすることも可能である。また、釉焼時の流動性改善効果をより高める上では、流動性改善遷移金属成分の 50 mol % 以上を Mo とすることが望ましい。

## 【 0 0 3 3 】

また、釉薬層には、CaOに酸化物換算した値にて1～10mol%のCa成分、及び、及びMgOに酸化物換算した値にて0.1～10mol%のMg成分の1種又は2種以上を合計で1～12mol%含有させることができる。これらの成分は、釉薬層の絶縁性向上に寄与する。特に、Ca成分は、釉薬層の絶縁性改善を図る上で、Ba成分あるいはZn成分に次いで有効である。添加量が上記の各下限値未満では効果に乏しく、また、個々の成分の上限値又は合計含有量の上限値を超えた場合には、屈伏点の過度の上昇により釉焼が困難あるいは不能となる場合がある。

#### 【0034】

また、釉薬層には、Bi、Sn、Sb、P、Cu、Ce及びCrの1種又は2種以上の補助成分を、Biは $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に、Snは $\text{SnO}_2$ に、Sbは $\text{Sb}_2\text{O}_5$ に、Pは $\text{P}_2\text{O}_5$ に、CuはCuOに、Ceは $\text{CeO}_2$ に、Crは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で5mol%以下の範囲で含有させることができる。これらの成分は、各種目的に応じて積極的に添加することもできるし、釉薬原料（あるいは、後述する釉薬スラリーの調製時に配合する粘土鉱物）や、釉薬フリット製造のための溶融工程における耐火材等からの不純物（あるいはコンタミ）として不可避に混入する場合もある。いずれも釉焼時の流動性を高め、釉薬層中の気泡形成を抑制したり、あるいは釉焼面の付着物を流動時に包み込んで、異常突起となったりすることを防ぐ効果を有する。BiとSbは特に効果が顕著である。

#### 【0035】

なお、本発明のスパークプラグの構成においては、釉薬中における前記各成分（リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン及び塩化物イオンを除く）は多くの場合酸化物の形で含有されることとなるが、非晶質のガラス相を形成するなどの要因により、酸化物による存在形態を直接は同定できないことも多い。この場合は、釉薬層中における、前記酸化物換算した値での元素成分の含有量が前述の範囲のものとなっていれば、前述の範囲に属するものとみなす。

#### 【0036】

ここで、絶縁体上に形成された釉薬層の各成分の含有量は、例えばEPMA（

電子プローブ微小分析)やXPS(X線光電子分光)等の公知の微小分析方法を用いて同定できる。例えばEPMAを用いる場合、特性X線の測定には、波長分散方式とエネルギー分散方式のいずれを用いてもよい。また、絶縁体から釉薬層を剥離し、これを化学分析あるいはガス分析することにより組成同定する方法もある。

## 【0037】

さらに、絶縁体に軸線方向中間位置においてその外周面に周方向の突出部を形成し、該軸線方向において中心電極の先端に向かう側を前方側として、突出部に対し後方側に隣接する絶縁体本体部の基端部外周面が円筒面状に形成され、その基端部外周面を覆う形で釉薬層を膜厚10～50 $\mu$ mの範囲内にて形成した構成を採用することができる。

## 【0038】

釉薬層の厚さを上記のように調整することによって、釉薬層付き絶縁体の耐衝撃性をさらに向上させることができる。絶縁体の当該部位における釉薬層の厚さが10 $\mu$ m未満になると、耐フラッシュオーバー性が不十分となる不具合のほか、釉薬層が薄くなりすぎてその絶対強度あるいは絶縁体表面の欠陥被覆効果が不十分となり、耐衝撃性が不足する場合がある。他方、釉薬層の厚さが50 $\mu$ mを超えると、上記構成の無鉛釉薬層では絶縁性の確保が困難となり、同様に耐フラッシュオーバー性低下につながるほか、釉薬層の熱膨張率と厚さとの兼ね合いで決まる釉焼後の残留応力量が大きくなりすぎて、耐衝撃性が却って不足する場合がある。釉薬層の厚さはより望ましくは10～30 $\mu$ mとするのがよい。

## 【0039】

また、自動車エンジン等では、ゴムキャップを用いてスパークプラグをエンジン電装系に取り付ける方式が一般に広く採用されているが、耐フラッシュオーバー性を向上させるためには、絶縁体とゴムキャップ内面との密着性が重要である。本発明者らが鋭意検討したところ、硼珪酸ガラス系あるいはアルカリ硼珪酸ガラス系の無鉛釉薬においては、平滑な釉焼面を得る上で、釉薬層の膜厚調整が重要であることがわかった。そして、上記絶縁体本体部の基端部外周面は、特にゴムキャップとの密着性が求められることから、膜厚調整を適切に行なわなければ、



耐フラッシュオーバー性等を十分に確保できなくなることが判明した。そこで、本発明のスパークプラグにおいては、上記構成の無鉛釉薬層を有する絶縁体において、本体部の基端部外周面を覆う釉薬層の膜厚を上記数値範囲に設定することにより、釉薬層の絶縁性を低下させることなく釉焼面とゴムキャップとの密着性が高められ、ひいては耐フラッシュオーバー性を向上させることができる。

## 【 0 0 4 0 】

また、上記釉薬層を有する本発明のスパークプラグは、絶縁体の貫通孔内において、中心電極と一体に、又は導電性結合層を間に挟んで中心電極と別体に設けられた軸状の端子金具部を備えたものとして構成できる。この場合、該スパークプラグ全体を約 5 0 0 °C に保持し、絶縁体を介して端子金具部と主体金具との間で通電することにより絶縁抵抗値を測定することができる。そして、高温での絶縁耐久性を確保するために、この絶縁抵抗値は 2 0 0 M  $\Omega$  以上が確保されていることが、フラッシュオーバー等の発生を防止する上で望ましい。

## 【 0 0 4 1 】

絶縁抵抗値は具体的には、スパークプラグ 1 0 0 の端子金具 1 3 側に直流定電圧電源（例えば電源電圧 1 0 0 0 V）を接続するとともに主体金具 1 側を接地し、加熱炉中にスパークプラグ 1 0 0 を配置して 5 0 0 °C に加熱した状態で通電を行なう。例えば、電流測定用抵抗（抵抗値  $R_m$ ）を用いて通電電流値  $I_m$  を測定する場合を考えると、通電電圧を  $V_S$  として、測定すべき絶縁抵抗値  $R_x$  は、 $(V_S / I_m) - R_m$  にて求めることができる。通電電流値  $I_m$  は、例えば電流測定用抵抗の両端電圧差を増幅する差動増幅器の出力により測定可能である。

## 【 0 0 4 2 】

また、絶縁体は、A 1 成分を  $Al_2O_3$  に酸化物換算した値にて 8 5 ~ 9 8 m o 1 % 含有するアルミナ系絶縁材料で構成することができる。また、釉薬層は、2 0 ~ 3 5 0 °C の温度範囲における釉薬層の平均の熱膨張係数が、 $5 0 \times 1 0^{-7} / ^\circ C \sim 8 5 \times 1 0^{-7} / ^\circ C$  の範囲のものとなっていることが望ましい。熱膨張係数がこの下限値より小さくなっていると、釉薬層に亀裂や釉飛び等の欠陥が生じやすくなる場合がある。他方、熱膨張係数がこの上限値より大きくなっていると、釉薬層に等の欠陥が生じやすくなる。なお、上記熱膨張係数は、より望まし

くは  $60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \sim 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  の範囲のものとなっているのがよい。

#### 【0043】

釉薬層の熱膨張係数は、釉薬層と略同一組成となるように原料を配合・溶解して得たガラス質の釉薬バルク体から試料を切り出し、これを用いて公知のディラトメータ法等により測定した値により推定することができる。また、絶縁体上の釉薬層の熱膨張係数は、例えばレーザ干渉計や原子間力顕微鏡等を用いて測定することが可能である。

#### 【0044】

次に、上記本発明のスパークプラグは、以下のような製造方法により製造することができる。すなわち、該方法は、釉薬の各成分源となる成分源粉末を所期の組成が得られるように配合して混合後、その混合物を  $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$  に加熱して溶融させ、その溶融物を急冷・ガラス化し粉碎した釉薬粉末を調製する釉薬粉末調製工程と、

その釉薬粉末を絶縁体の表面に堆積させて釉薬粉末堆積層を形成する釉薬粉末堆積工程と、

その絶縁体を加熱することにより、釉薬粉末堆積層を絶縁体表面に焼き付けて釉薬層となす釉焼工程と、

を含む。

#### 【0045】

なお、リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン、塩化物イオンを除く各成分の成分源粉末としては、それら成分の酸化物（複合酸化物でもよい）の他、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の各種無機系材料粉末を使用できる。これら無機系材料粉末は、いずれも加熱・溶融により酸化物に転化できるものを使用する必要がある。ここで炭酸塩及び硝酸塩を使用すると、沈降防止効果により釉薬スラリーを安定化し、釉薬の塗布を容易にすることができる。また、リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン及び塩化物イオンの成分源粉末としては、それぞれリン酸塩、硫酸塩、弗化物及び塩化物を使用する。急冷は、溶融物を水中に投じる方法の他、溶融物を冷却ロール表面に噴射してフレーク状の急冷凝固物を得る方法も採

用できる。

【 0 0 4 6 】

釉薬粉末は、水又は溶媒中に分散させることにより釉薬スラリーとして使用可能であり、例えば、釉薬スラリーを絶縁体表面に塗布し乾燥することで、釉薬粉末堆積層を該釉薬スラリーの塗布層として形成できる。なお、釉薬スラリーを絶縁体表面に塗布する方法としては、釉薬スラリーを噴霧ノズルから絶縁体表面に噴霧する方法を用いると、均一な厚さの釉薬粉末堆積層を簡単に形成でき、その塗布厚さの調整も容易である。

【 0 0 4 7 】

釉薬スラリーには、形成した釉薬粉末堆積層の形状保持力を高める目的で、適量の粘土鉱物や有機バインダを配合できる。粘土鉱物は、含水アルミノケイ酸塩を主体に構成されるものを使用でき、例えばアロフェン、イモゴライト、ヒシングライト、スメクタイト、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、イライト、バーミキュライト、ドロマイト等（あるいはそれらの合成物）の1種又は2種以上を主体とするものを使用できる。また、含有される酸化物系成分の観点においては、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に加え、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  等の1種又は2種以上を主に含有するものを使用することができる。

【 0 0 4 8 】

本発明のスパークプラグは、絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が固定され、同じく他方の端部側に中心電極が固定されるとともに、該貫通孔内において端子金具と中心電極との間に、それらを電氣的に接合するための、主にガラスと導電性材料との混合物からなる焼結導電材料部（例えば導電性ガラスシール層や抵抗体）が形成されたものとして構成できる。これを製造する場合、次のような工程を含む方法を採用できる。

・組立体製造工程：絶縁体の貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が配置され、同じく他方の端部側に中心電極が配置されるとともに、該貫通孔内において端子金具と中心電極との間に、ガラス粉末と導電性材料粉末とを主体とする焼結導電材料原料粉末の充填層を形成した組立体を製造する。

・釉焼工程：絶縁体の表面に釉薬粉末堆積層を形成した状態の組立体を、800～950℃の温度範囲に加熱して、釉薬粉末堆積層を絶縁体表面に焼き付けて釉薬層となす工程と、充填層中のガラス粉末を軟化させる工程とを同時に行なう。

・プレス工程：その加熱された組立体において、貫通孔内にて中心電極と端子金具とを相対的に接近させることにより、充填層をそれら中心電極と端子金具との間でプレスして焼結導電材料部となす。

#### 【0049】

この場合、焼結導電材料部により端子金具と中心電極とが電氣的に接合されるとともに、絶縁体貫通孔の内面とそれら端子金具及び中心電極との間が封着（シール）される。従って、上記釉焼工程がガラスシール工程を形成することになる。該方法では、ガラスシール工程と釉焼工程とが同時になされるので効率的である。また、前述の釉薬を用いるため釉焼温度を800～950℃と低くできるので、中心電極や端子金具の酸化による製造不良が発生しにくく、スパークプラグの製品歩留まりが向上する。ただし、釉焼工程を先に行っておいて、その後にガラスシール工程を行なうようにすることもできる。

#### 【0050】

釉薬層の屈伏点は、例えば520～700℃の範囲で調整するのがよい。屈伏点が700℃を超えると、ガラスシール工程に釉焼工程を兼用させる場合に950℃以上の釉焼温度が必要となり、中心電極や端子金具の酸化が進みやすくなる。他方、屈伏点が520℃未満になると、釉焼温度も800℃未満の低温に設定する必要が生ずる。この場合、良好なガラスシール状態が得られるよう、焼結導電材料部に使用するガラスも屈伏点の低いものを使用しなければならなくなる。その結果、完成したスパークプラグが比較的高温の環境下で長時間使用された場合に、焼結導電材料部中のガラスが変質しやすくなるため、例えば焼結導電材料部が抵抗体を含む場合には、その負荷寿命特性などの性能の劣化につながる場合がある。なお、釉薬層の屈伏点は、望ましくは520～620℃の範囲で調整するのがよい。

#### 【0051】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に示すいくつかの実施例を参照して説明する。図 1 は、本発明の第一の構成に係るスパークプラグの一実施例を示す。該スパークプラグ 1 0 0 は、筒状の主体金具 1、先端部 2 1 が突出するようにその主体金具 1 の内側に嵌め込まれた絶縁体 2、先端に形成された発火部 3 1 を突出させた状態で絶縁体 2 の内側に設けられた中心電極 3、及び主体金具 1 に一端が溶接等により結合されるとともに他端側が側方に曲げ返されて、その側面が中心電極 3 の先端部と対向するように配置された接地電極 4 等を備えている。また、接地電極 4 には上記発火部 3 1 に対向する発火部 3 2 が形成されており、それら発火部 3 1 と、対向する発火部 3 2 との間の隙間が火花放電ギャップ g とされている。

#### 【 0 0 5 2 】

主体金具 1 は、低炭素鋼等の金属により円筒状に形成されており、スパークプラグ 1 0 0 のハウジングを構成するとともに、その外周面には、プラグ 1 0 0 を図示しないエンジンブロックに取り付けるためのねじ部 7 が形成されている。なお、1 e は、主体金具 1 を取り付ける際に、スパナやレンチ等の工具を係合させる工具係合部であり、六角状の軸断面形状を有している。

#### 【 0 0 5 3 】

また、絶縁体 2 の軸方向には貫通孔 6 が形成されており、その一方の端部側に端子金具 1 3 が固定され、同じく他方の端部側に中心電極 3 が固定されている。また、該貫通孔 6 内において端子金具 1 3 と中心電極 3 との間に抵抗体 1 5 が配置されている。この抵抗体 1 5 の両端部は、導電性ガラスシール層 1 6, 1 7 を介して中心電極 3 と端子金具 1 3 とにそれぞれ電気的に接続されている。これら抵抗体 1 5 と導電性ガラスシール層 1 6, 1 7 とが焼結導電材料部を構成している。なお、抵抗体 1 5 は、ガラス粉末と導電材料粉末（及び必要に応じてガラス以外のセラミック粉末）との混合粉末を原料とし、後述のガラスシール工程においてこれを加熱・プレスすることにより得られる抵抗体組成物で構成される。なお、抵抗体 1 5 を省略して、一層の導電性ガラスシール層により端子金具 1 3 と中心電極 3 とを一体化した構成としてもよい。

#### 【 0 0 5 4 】

絶縁体 2 は、内部に自身の軸方向に沿って中心電極 3 を嵌め込むための貫通孔 6 を有し、全体が以下の絶縁材料により構成されている。すなわち、該絶縁材料はアルミナを主体に構成され、Al 成分を、 $Al_2O_3$  に換算した値にて 85 ~ 98 mol % (望ましくは 90 ~ 98 mol %) 含有するアルミナ系セラミック焼結体として構成される。

## 【0055】

Al 以外の成分の具体的な組成としては下記のようなものを例示できる。

Si 成分:  $SiO_2$  換算値で 1.50 ~ 5.00 mol % ;

Ca 成分: CaO 換算値で 1.20 ~ 4.00 mol % ;

Mg 成分: MgO 換算値で 0.05 ~ 0.17 mol % ;

Ba 成分: BaO 換算値で 0.15 ~ 0.50 mol % ;

B 成分:  $B_2O_3$  換算値で 0.15 ~ 0.50 mol %。

## 【0056】

絶縁体 2 の軸方向中間には、周方向外向きに突出する突出部 2 e が例えばフランジ状に形成されている。そして、絶縁体 2 には、中心電極 3 (図 1) の先端に向かう側を前方側として、該突出部 2 e よりも後方側がこれよりも細径に形成された本体部 2 b とされている。一方、突出部 2 e の前方側にはこれよりも細径の第一軸部 2 g と、その第一軸部 2 g よりもさらに細径の第二軸部 2 i がこの順序で形成されている。なお、本体部 2 b の外周面後端部にはコルゲーション部 2 c が形成されている。また、第一軸部 2 g の外周面は略円筒状とされ、第二軸部 2 i の外周面は先端に向かうほど縮径する略円錐面状とされている。

## 【0057】

他方、中心電極 3 の軸断面径は抵抗体 1 5 の軸断面径よりも小さく設定されている。そして、絶縁体 2 の貫通孔 6 は、中心電極 3 を挿通させる略円筒状の第一部分 6 a と、その第一部分 6 a の後方側 (図面上方側) においてこれよりも大径に形成される略円筒状の第二部分 6 b とを有する。端子金具 1 3 と抵抗体 1 5 とは第二部分 6 b 内に収容され、中心電極 3 は第一部分 6 a 内に挿通される。中心電極 3 の後端部には、その外周面から外向きに突出して電極固定用凸部 3 c が形成されている。そして、上記貫通孔 6 の第一部分 6 a と第二部分 6 b とは、図 2

(a) の第一軸部 2 g 内において互いに接続しており、その接続位置には、中心電極 3 の電極固定用凸部 3 c を受けるための凸部受け面 6 c がテーパ面あるいはアール面状に形成されている。

## 【0058】

また、第一軸部 2 g と第二軸部 2 i との接続部 2 h の外周面は段付面とされ、これが主体金具 1 の内面に形成された主体金具側係合部としての凸条部 1 c とリング状の板パッキン 6 3 を介して係合することにより、軸方向の抜止めがなされている。他方、主体金具 1 の後方側開口部内面と、絶縁体 2 の外面との間には、フランジ状の突出部 2 e の後方側周縁と係合するリング状の線パッキン 6 2 が配置され、そのさらに後方側にはタルク等の充填層 6 1 を介してリング状の線パッキン 6 0 が配置されている。そして、絶縁体 2 を主体金具 1 に向けて前方側に押し込み、その状態で主体金具 1 の開口縁をパッキン 6 0 に向けて内側に加締めることにより加締め部 1 d が形成され、主体金具 1 が絶縁体 2 に対して固定されている。

## 【0059】

図 2 (a) 及び図 2 (b) は絶縁体 2 のいくつかの例を示すものである。その各部の寸法を以下に例示する。

- ・全長 L1: 30 ~ 75 mm。
- ・第一軸部 2 g の長さ L2: 0 ~ 30 mm (ただし、突出部 2 e との接続部 2 f を含まず、第二軸部 2 i との接続部 2 h を含む)。
- ・第二軸部 2 i の長さ L3: 2 ~ 27 mm。
- ・本体部 2 b の外径 D1: 9 ~ 13 mm。
- ・突出部 2 e の外径 D2: 11 ~ 16 mm。
- ・第一軸部 2 g の外径 D3: 5 ~ 11 mm。
- ・第二軸部 2 i の基端部外径 D4: 3 ~ 8 mm。
- ・第二軸部 2 i の先端部外径 D5 (ただし、先端面外周縁にアールないし面取りが施される場合は、中心軸線 O を含む断面において、該アール部ないし面取部の基端位置における外径を指す): 2.5 ~ 7 mm。
- ・貫通孔 6 の第二部分 6 b の内径 D6: 2 ~ 5 mm。

- ・貫通孔 6 の第一部分 6 a の内径  $D7$  : 1 ~ 3 . 5 mm。
- ・第一軸部 2 g の肉厚  $t1$  : 0 . 5 ~ 4 . 5 mm。
- ・第二軸部 2 i の基端部肉厚  $t2$  (中心軸線 O と直交する向きにおける値) : 0 . 3 ~ 3 . 5 mm。
- ・第二軸部 2 i の先端部肉厚  $t3$  (中心軸線 O と直交する向きにおける値 ; ただし、先端面外周縁にアールないし面取りが施される場合は、中心軸線 O を含む断面において、該アール部ないし面取部の基端位置における肉厚を指す) : 0 . 2 ~ 3 mm。
- ・第二軸部 2 i の平均肉厚  $tA$  ( $= (t2 + t3) / 2$ ) : 0 . 2 5 ~ 3 . 2 5 mm。

## 【 0 0 6 0 】

また、図 1 において、絶縁体 2 の主体金具 1 の後方側に突出している部分 2 k の長さ  $LQ$  は、2 3 ~ 2 7 mm (例えば 2 5 mm 程度) である。さらに、絶縁体 2 の中心軸線 O を含む縦断面を取ったときに、絶縁体 2 の突出部分 2 k の外周面において、主体金具 1 の後端縁に対応する位置から、コルゲーション 2 c を経て絶縁体 2 の後端縁に至るまでの、その断面外形線に沿って測った長さ  $LP$  は 2 6 ~ 3 2 mm (例えば 2 9 mm 程度) である。

## 【 0 0 6 1 】

次に、図 2 に一点鎖線にて示すように、絶縁体 2 の表面、具体的にはコルゲーション部 2 c を含む本体部 2 b の外周面に釉薬層 2 d が形成されている。釉薬層 2 d の形成厚さは 1 0 ~ 1 5 0  $\mu$ m、望ましくは 1 0 ~ 5 0  $\mu$ m とされる。なお、図 1 に示すように、本体部 2 b に形成された釉薬層 2 d は、その軸方向前方側が主体金具 1 の内側に所定長入り込む形で形成される一方、後方側は本体部 2 b の後端縁位置まで延びている。

## 【 0 0 6 2 】

次に、釉薬層 2 d は、課題を解決するための手段及び作用・効果の欄にて説明した本発明の少なくともいずれかの組成を有するものである。各成分の組成範囲の臨界的意味については、既に詳細に説明済みであるからここでは繰り返さない。また、絶縁体本体部 2 b の基端部 (主体金具 1 から後方に突出している部分の



、コルゲーション部 2 c が付与されていない円筒状の外周面を呈する部分) 外周面における釉薬層 2 d の厚さ  $t_1$  (平均値) は  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  である。コルゲーション部 2 c は省略することもでき、この場合は、主体金具 1 の後端縁を基点として本体部 1 b の突出長さ  $LQ$  の 50% までの部分の外周面における釉薬層 2 d の厚さ (平均値) を  $t_1$  とみなす。

## 【 0 0 6 3 】

次に、接地電極 4 及び中心電極 3 の本体部 3 a は  $\text{Ni}$  合金等で構成されている。また、中心電極 3 の本体部 3 a の内部には、放熱促進のために  $\text{Cu}$  あるいは  $\text{Cu}$  合金等で構成された芯材 3 b が埋設されている。一方、上記発火部 3 1 及び対向する発火部 3 2 は、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Pt}$  及び  $\text{Rh}$  の 1 種又は 2 種以上を主成分とする貴金属合金を主体に構成される。中心電極 3 の本体部 3 a は先端側が縮径されるとともにその先端面が平坦に構成され、ここに上記発火部を構成する合金組成からなる円板状のチップを重ね合わせ、さらにその接合面外縁部に沿ってレーザ溶接、電子ビーム溶接、抵抗溶接等により溶接部  $W$  を形成してこれを固着することにより発火部 3 1 が形成される。また、対向する発火部 3 2 は、発火部 3 1 に対応する位置において接地電極 4 にチップを位置合わせし、その接合面外縁部に沿って同様に溶接部  $W$  を形成してこれを固着することにより形成される。なお、これらチップは、例えば表記組成となるように各合金成分を配合・溶解することにより得られる溶解材、又は合金粉末あるいは所定比率で配合された金属単体成分粉末を成形・焼結することにより得られる焼結材により構成することができる。なお、発火部 3 1 及び対向する発火部 3 2 は少なくとも一方を省略する構成としてもよい。

## 【 0 0 6 4 】

上記スパークプラグ 1 0 0 は、例えば下記のような方法で製造される。まず、絶縁体 2 であるが、これは原料粉末として、アルミナ粉末と、 $\text{Si}$  成分、 $\text{Ca}$  成分、 $\text{Mg}$  成分、 $\text{Ba}$  成分及び  $\text{B}$  成分の各成分源粉末を、焼成後に酸化物換算にて前述の組成となる所定の比率で配合し、所定量の結合剤 (例えば  $\text{PVA}$ ) と水とを添加・混合して成形用素地スラリーを作る。なお、各成分源粉末は、例えば  $\text{Si}$  成分は  $\text{SiO}_2$  粉末、 $\text{Ca}$  成分は  $\text{CaCO}_3$  粉末、 $\text{Mg}$  成分は  $\text{MgO}$  粉末、 $\text{B}$

a 成分が  $\text{BaCO}_3$  あるいは  $\text{BaSO}_4$ 、B 成分が  $\text{H}_3\text{BO}_3$  粉末の形で配合できる。なお、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  は溶液の形で配合してもよい。

#### 【0065】

成形用素地スラリーは、スプレードライ法等により噴霧乾燥されて成形用素地造粒物とされる。そして、成形用素地造粒物をラバープレス成形することにより、絶縁体の原形となるプレス成形体を作る。成形体は、さらに外面側をグラインダ切削等により加工して、図1の絶縁体2に対応した外形形状に仕上げられ、次いで温度  $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$  で焼成されて絶縁体2となる。

#### 【0066】

他方、釉薬スラリーの調製を以下のようにして行なう。

まず、Si、B、Zn、Ba、及びアルカリ金属成分 (Na、K、Li)、並びにリン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン、塩化物イオン等の各成分源となる成分源粉末 (例えば、Si 成分は  $\text{SiO}_2$  粉末、B 成分は  $\text{H}_3\text{BO}_3$  粉末、Zn は  $\text{ZnO}$  粉末、Ba 成分は  $\text{BaCO}_3$ 、Na は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末、K は  $\text{K}_2\text{CO}_3$  粉末、Li は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉末、あるいはリン酸イオンは  $\text{K}_3\text{PO}_4$  粉末、硫酸イオンは  $\text{BaSO}_4$  粉末、弗化物イオンは  $\text{CaF}$  粉末または塩化物イオンは  $\text{KCl}$  粉末) を、所定の組成が得られるように配合して混合する。次いで、その混合物を  $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$  に加熱して溶融させ、その溶融物を水中に投じて急冷・ガラス化し、さらに粉砕することにより釉薬粉末を作る。そして、この釉薬粉末にカオリン、蛙目粘土等の粘土鉱物と有機バインダとを適量配合し、さらに水を加えて混合することにより釉薬スラリーを得る。

#### 【0067】

そして、この釉薬スラリーを噴霧ノズルから絶縁体の必要な表面に噴霧・塗布することにより、釉薬粉末堆積層としての釉薬スラリー塗布層を形成し、これを乾燥する。

#### 【0068】

次に、この釉薬スラリー塗布層を形成した絶縁体2への、中心電極と端子金具13との組付け、及び抵抗体15と導電性ガラスシール層16、17との形成工程の概略は以下の通りである。まず、絶縁体2の貫通孔6に対し、その第一部分

6 a に中心電極 3 を挿入した後、導電性ガラス粉末を充填する。そして、貫通孔 6 内に押さえ棒を挿入して充填した粉末を予備圧縮し、第一の導電性ガラス粉末層を形成する。次いで抵抗体組成物の原料粉末を充填して同様に予備圧縮し、さらに導電性ガラス粉末を充填して予備圧縮を行なうことにより、中心電極 3 側（下側）から貫通孔 6 内には、第一の導電性ガラス粉末層、抵抗体組成物粉末層及び第二の導電性ガラス粉末層が積層された状態となる。

#### 【0069】

そして、貫通孔 6 に端子金具 1 3 を上方から配置した組立体を形成する。この状態で加熱炉に挿入して 800～950℃の所定温度に加熱し、その後、端子金具 1 3 を貫通孔 6 内へ中心電極 3 と反対側から軸方向に圧入して積層状態の各層を軸方向にプレスする。これにより、各層は圧縮・焼結されてそれぞれ導電性ガラスシール層 1 6、抵抗体 1 5 及び導電性ガラスシール層 1 7 となる（以上、ガラスシール工程）。

#### 【0070】

ここで、釉薬スラリー塗布層 2 d' に含まれる釉薬粉末の屈伏点を 520～700℃としておけば、釉薬スラリー塗布層 2 d' を、上記ガラスシール工程における加熱により同時に釉焼して釉薬層 2 d とすることができる。また、ガラスシール工程の加熱温度として 800～950℃の比較的低い温度を採用することで、中心電極 3 や端子金具 1 3 の表面への酸化も生じにくくなる。

#### 【0071】

なお、加熱炉（釉焼炉も兼ねる）としてバーナー式のガス炉を用いると、加熱雰囲気には燃焼生成物である水蒸気が比較的多く含まれる。このとき、釉薬組成として B 成分の含有量を 40 mol % 以下に留めたものを使用することにより、そのような水蒸が多く存在する雰囲気下においても、釉焼時の流動性が確保できて、しかも平滑で均質であり、かつ絶縁性も良好な釉薬層形成が可能となる。

#### 【0072】

こうしてガラスシール工程が完了した組立体には、主体金具 1 や接地電極 4 等が組み付けられて、図 1 に示すスパークプラグ 100 が完成する。スパークプラグ 100 は、そのねじ部 7 においてエンジンブロックに取り付けられ、燃焼室に

供給される混合気への着火源として使用される。ここで、スパークプラグ 100 への高圧ケーブルあるいはイグニッションコイルの装着は、図 1 に一点鎖線で示すように、絶縁体 2 の本体部 2 b の外周面を覆うゴムキャップ(例えばシリコンゴム等で構成される) RC を用いて行われる。このゴムキャップ RC の孔径は、本体部 2 b の外径 D1 (図 2) よりも 0.5 ~ 1.0 mm 程度小さいものが使用される。本体部 2 b は孔を弾性的に拡張しつつその基端部まで覆われるようにこれに押し込まれる。その結果、ゴムキャップ RC は、孔内面において本体部 2 b の基端部外周面に密着し、フラッシュオーバー等を防止するための絶縁被覆として機能する。

#### 【0073】

なお、本発明のスパークプラグは図 1 に示すタイプのものに限らず、接地電極の先端を中心電極の側面と対向させてそれらの間に火花ギャップを形成したものであってもよい。また、スパークプラグを、絶縁体の先端部を中心電極の側面と接地電極の先端面との間に進入させたセミ沿面放電型スパークプラグとして構成してもよい。

#### 【0074】

##### 【実験例】

本発明の効果を確認するために、以下の実験を行なった。

絶縁体 2 を次のようにして作製した。まず、原料粉末として、アルミナ粉末 (アルミナ 95 mol %、Na 含有量 (Na<sub>2</sub>O 換算値) 0.1 mol %、平均粒径 3.0 μm) に対し、SiO<sub>2</sub> (純度 99.5 %、平均粒径 1.5 μm)、CaCO<sub>3</sub> (純度 99.9 %、平均粒径 2.0 μm)、MgO (純度 99.5 %、平均粒径 2 μm)、BaCO<sub>3</sub> (純度 99.5 %、平均粒径 1.5 μm)、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (純度 99.0 %、平均粒径 1.5 μm)、ZnO (純度 99.5 %、平均粒径 2.0 μm) を所定比率にて配合するとともに、この配合した粉末総量を 100 質量部として、親水性バインダとしての PVA を 3 質量部と、水 103 質量部とを加えて湿式混合することにより、成形用素地スラリーを作製した。

#### 【0075】

次いで、これら組成の異なるスラリーをそれぞれスプレードライ法により乾燥

して、球状の成形用素地造粒物を調製した。なお、造粒物は、ふるいにより粒径50～100 $\mu$ mに整粒している。そして、この造粒物を、公知のラバープレス法により圧力50MPaにて成形し、その成形体の外周面にグラインダ研削を施して所定の絶縁体形状に加工するとともに、温度1550℃で焼成することにより絶縁体2を得た。なお、蛍光X線分析により、絶縁体2は下記の組成を有していることがわかった：

Al成分： $Al_2O_3$ 換算値で94.9mol%；

Si成分： $SiO_2$ 換算値で2.4mol%；

Ca成分： $CaO$ 換算値で1.9mol%；

Mg成分： $MgO$ に換算値で0.1mol%；

Ba成分： $BaO$ に換算値で0.4mol%；

B成分： $B_2O_3$ 換算値で0.3mol%。

【0076】

また、図2(a)を援用して示す絶縁体2の各部寸法は以下の通りである：L1=約60mm、L2=約8mm、L3=約14mm、D1=約10mm、D2=約13mm、D3=約7mm、D4=5.5mm、D5=4.5mm、D6=4mm、D7=2.6mm、t1=1.5mm、t2=1.45mm、t3=1.25mm、tA=1.35mm。さらに、図1を援用して示すと、絶縁体2の主体金具1の後方側に突出している部分2kの長さLQは25mmであり、絶縁体2の中心軸線Oを含む縦断面を取ったときに、絶縁体2の突出部分2kの外周面において、主体金具1の後端縁に対応する位置から、コルゲーション2cを経て絶縁体2の後端縁に至るまでの、その断面外形線に沿って測った長さLPは29mmである。

【0077】

次に、釉薬スラリーを次のようにして調製した。まず、原料として $SiO_2$ （純度99.5%）、 $Al_2O_3$ 粉末（純度99.5%）、 $H_3BO_3$ 粉末（純度98.5%）、 $Na_2CO_3$ 粉末（純度99.5%）、 $K_2CO_3$ 粉末（純度99%）、 $Li_2CO_3$ 粉末（純度99%）、 $BaCO_3$ 粉末（純度99.5%）、 $ZnO$ 粉末（純度99.5%）、 $MoO_3$ 粉末（純度99%）、 $CaO$ 粉末（

純度 99.5%)、 $\text{TiO}_2$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{ZrO}_2$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{MgO}$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$  粉末 (純度 99%)、 $\text{WO}_3$  粉末 (純度 99%)、 $\text{K}_3\text{PO}_4$  粉末 (純度 99%)、 $\text{BaSO}_4$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{CaF}$  粉末 (純度 99%) 及び  $\text{KCl}$  粉末 (純度 99.5%) を各種比率で配合し、その混合物を  $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$  に加熱して熔融させ、その熔融物を水中に投じて急冷・ガラス化し、さらにアルミナ製ボットミルにより粒径  $50 \mu\text{m}$  以下に粉碎することにより釉薬粉末を作製した。そして、この釉薬粉末 100 質量部に対し粘土鉱物としてのニュージーランドカオリンを 3 質量部、及び有機バインダとしての  $\text{PVA}$  を 2 質量部配合し、さらに水を 100 質量部加えて混合することにより釉薬スラリーを得た。

## 【0078】

この釉薬スラリーを、噴霧ノズルより絶縁体 2 の表面に噴霧後、乾燥して釉薬スラリー塗布層 2d' を形成した。なお、乾燥後の釉薬の塗布厚さは  $100 \mu\text{m}$  程度である。この絶縁体 2 を用いて、図 1 に示すスパークプラグ 100 を各種作成した。ただし、ねじ部 7 の外径は  $14 \text{ mm}$  とした。また、抵抗体 15 の原料粉末としては  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{Li}_2\text{O}$  系ガラス、 $\text{ZrO}_2$  粉末、カーボンブラック粉末、 $\text{TiO}_2$  粉末、金属  $\text{Al}$  粉末を、導電性ガラスシール層 16、17 の原料粉末としては  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$  系ガラス、 $\text{Cu}$  粉末、 $\text{Fe}$  粉末、 $\text{Fe-B}$  粉末をそれぞれ用い、ガラスシール時の加熱温度、すなわち釉焼温度は  $900^\circ\text{C}$  にて行った。

## 【0079】

他方、粉碎せずに塊状に凝固させた釉薬試料も作製した。なお、この塊状の釉薬試料は、X線回折によりガラス化（非晶質化）したものであることを確認した。これを用いて化学組成分析を蛍光 X 線分析によって行った。各試料の分析値（リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン及び塩化物イオン以外は酸化物換算した値による）を表 1 に示している。なお、絶縁体 2 の表面に形成された釉薬層 2d の各組成を EPMA 法により測定したが、該塊状試料を用いて測定した分析値とほぼ一致していることが確認できた。

## 【0080】

また、ビッカース硬さ  $H_v$  の試験方法については、J I S : Z 2 2 4 4 に規定された方法に従い行った。ビッカース硬さ試験に用いる試験機は、(株)明石製作所製の微小硬度計 (M V K - E) (J I S : B 7 7 2 5 に適合するものである) を用い、試験荷重は 2 N とした。

## 【 0 0 8 1 】

さらに、各スパークプラグについては、絶縁体の基端部外周面位置における釉薬層の膜厚を断面の S E M 観察により測定した。

## 【 0 0 8 2 】

また、各試験品に対して以下のような衝撃試験を行った。すなわち、各スパークプラグ 1 0 0 の取付ねじ部 7 を試験品固定台のねじ孔にねじ込み、絶縁体 2 の本体部 2 b が上向きに突出するように固定する。そして、その本体部 2 b のさらに上方において、絶縁体 2 の中心軸線 O 上に位置する軸支点に対し、アームを旋回可能に取り付ける。なお、アームの長さは 3 3 0 mm であり、絶縁体 2 の後方側本体部 2 b に降り下ろしたときのアームの先端位置が、絶縁体 2 の後端面からの鉛直方向距離にして 1 0 mm (後方側本体部 2 b の表面に形成されたマーク部の位置に対応している) となるように、軸支点の位置が定められている。そして、アームの中心軸線 O からの旋回角度が所定値となるようにアームの先端を持ち上げて、後方側本体部 2 b に向けて自由落下により降り下ろす操作を、角度間隔  $2^{\circ}$  にて徐々に大きくしながら繰り返し、釉薬層に欠けや剥離が生じる耐衝撃角度値  $\theta$  を求めた。なお、耐衝撃角度値  $\theta$  が、 $40^{\circ}$  以上のものを優良 (O)、 $30^{\circ} \sim 40^{\circ}$  のものを良好 ( $\Delta$ )、 $30^{\circ}$  未満のものを不良 (X) として評価した。以上の結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 3 】

【表1】

実験例No.	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10*
SiO <sub>2</sub>	20.0	30.5	35.0	30.0	30.0	30.0	33.0	30.5	28.0	8.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60.0	40.0	28.0	39.5	39.5	39.5	39.5	40.0	30.5	20.0
ZnO	7.0	12.0	13.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	—
BaO	5.0	5.0	6.0	5.0	—	4.0	5.0	5.0	5.0	14.0
SrO	—	—	—	—	5.0	1.0	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	2.0	2.0	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0
K <sub>2</sub> O	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0
Li <sub>2</sub> O	1.0	0.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	2.0
F <sup>+</sup> CaF <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	3.0	3.0	—
Cl <sup>+</sup> (KCl)	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (BaSO <sub>4</sub> )	—	—	2.0	2.0	2.0	4.5	—	—	5.0	2.0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	—	—	1.0	2.5	2.5	—	2.5	—	4.0	35.0
ZrO <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.5	1.5	1.5	1.5	—	1.0	2.5	2.0
TiO <sub>2</sub>	—	1.0	—	—	—	—	—	—	1.5	3.0
MoO <sub>3</sub>	—	—	2.0	1.0	1.0	1.0	—	1.5	—	2.0
WO <sub>3</sub>	—	—	1.0	—	—	—	—	0.5	—	—
CaO	—	—	3.0	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1.0	0.5	—	—	—	0.5	—	—	—
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塩+弗化+塩化 合計	0	0	3.0	4.5	4.5	4.5	3.5	4	12	37
ビッカース硬度 :HV (釉薬層)	75	120	160	180	185	200	140	140	180	60
釉薬層の膜厚	10 $\mu$ m	30 $\mu$ m	30 $\mu$ m	40 $\mu$ m	35 $\mu$ m	30 $\mu$ m	80 $\mu$ m	40 $\mu$ m	30 $\mu$ m	30 $\mu$ m
耐衝撃性評価	X	△	○	○	○	○	○	△	△	X
備考							若干 泡残り		やわ 失速	釉 チアレ

\*は本発明の範囲外であることを示す

(組成単位: mol%)

【0084】

この結果によると、ビッカース硬度HVが100以上である釉薬層では、衝撃耐久性が良好な値に確保でき、釉薬層の耐衝撃性を向上できていることがわかる。また、前記した釉薬組成を選択し、リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン及び塩化物イオンを0.5~10mol%含有することにより、ビッカース硬さHVが向上し、衝撃耐久性も向上していることがわかる。



【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のスパークプラグの一例を示す全体正面断面図。

【図 2】

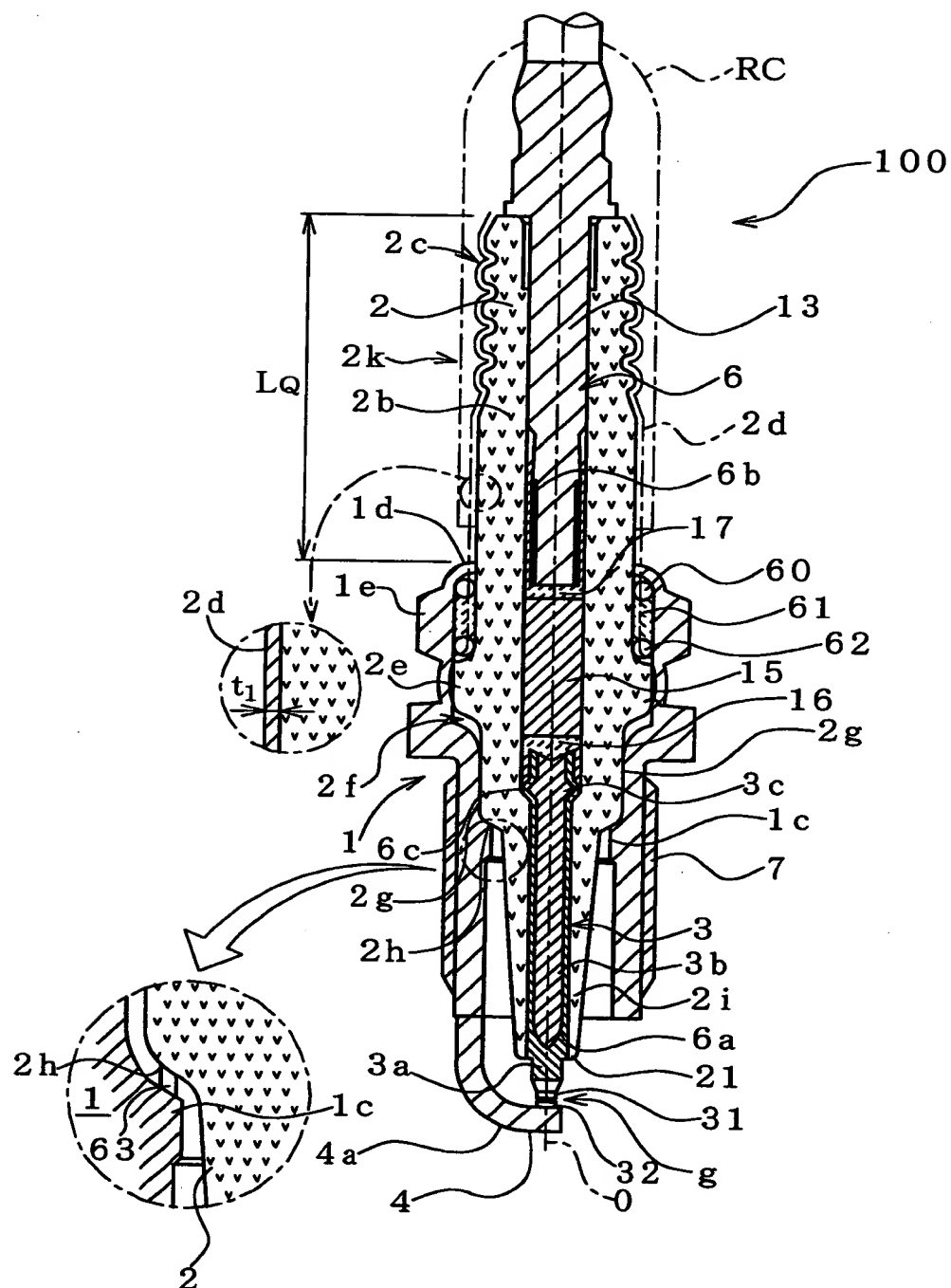
絶縁体のいくつかの実施例を示す縦断面図。

【符号の説明】

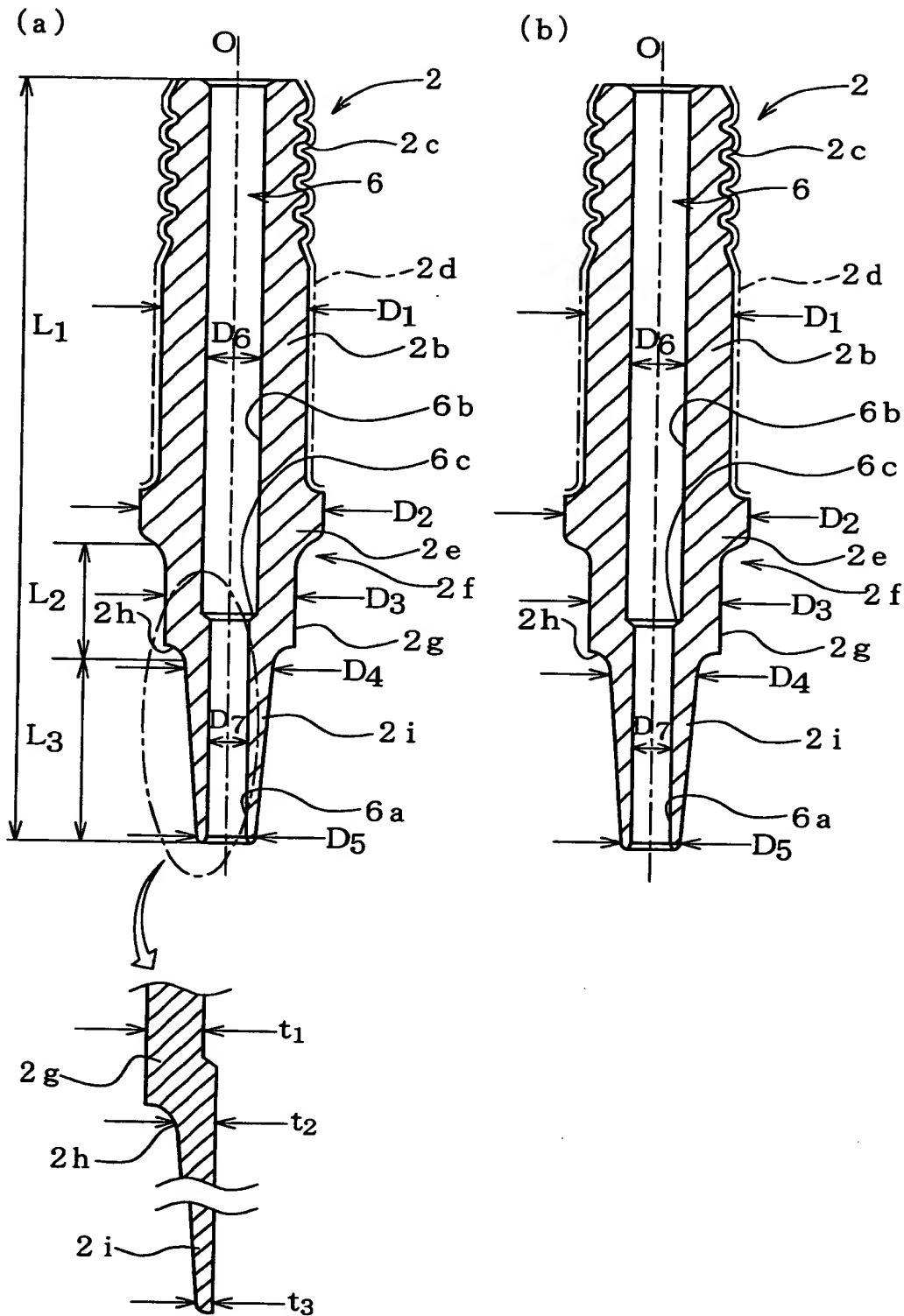
- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 2 d 釉薬層
- 3 中心電極
- 4 接地電極

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Pb成分の含有量が少なく、しかも機械的な強度、特に耐衝撃性に優れた釉薬層を有したスパークプラグを提供する。

【解決手段】 抵抗体入リスパークプラグ100は、アルミナ系の絶縁体2の表面に形成された釉薬層2dが、Pb成分の含有量がPbO換算にて1mol%以下とされ、Si成分、B成分、Zn成分、Al成分、Ba及び／又はSr成分を含有し、F成分の含有量が1mol%以下である。また、Liを必須とするアルカリ金属成分の1種又は2種以上を含有し、リン酸イオン、硫酸イオン、弗化物イオン及び塩化物イオンの1種又は2種以上のイオンを0.5～10mol%の範囲にて含有し、かつビッカース硬さHvが100以上である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004547]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

氏 名 日本特殊陶業株式会社